

2

JP1998031310A

1998-2-3

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平10-31310

(43)【公開日】

平成10年(1998)2月3日

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成10年(1998)2月3日

**Technical**

(54)【発明の名称】

感放射線性樹脂組成物

(51)【国際特許分類第6版】

G03F 7/039 501

7/004 503

H01L 21/027

【FI】

G03F 7/039 501

7/004 503

H01L 21/30 502 R

【請求項の数】

1

【出願形態】

OL

【全頁数】

14

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平8-187942

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 31 31 0

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) February 3 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) February 3 days

(54) [Title of Invention]

**RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION**

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

G03F 7/039 501

7/004503

H01L 21/027

[FI]

G03F 7/039 501

7/004503

H01L 21/30 502 R

[Number of Claims]

1

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

14

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 8 - 187942

**JP1998031310A**

**1998-2-3**

(22)【出願日】

平成8年(1996)7月17日

(22) [Application Date]

1996 (1996) July 17 days

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000004178

【氏名又は名称】

日本合成ゴム株式会社

【住所又は居所】

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000004178

[Name]

**JSR CORPORATION (DB 69-056-7144 )**

[Address]

Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

岩永 伸一郎

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Iwanaga Shinichiro

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144 )

(72)【発明者】

【氏名】

田辺 隆喜

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Tanabe Takayoshi

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144 )

(72)【発明者】

【氏名】

夏目 紀浩

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Natsume period Hiroshi

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144 )

(72)【発明者】

【氏名】

鈴木 正睦

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Suzuki Masayoshi

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144 )

## Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

大島 正孝

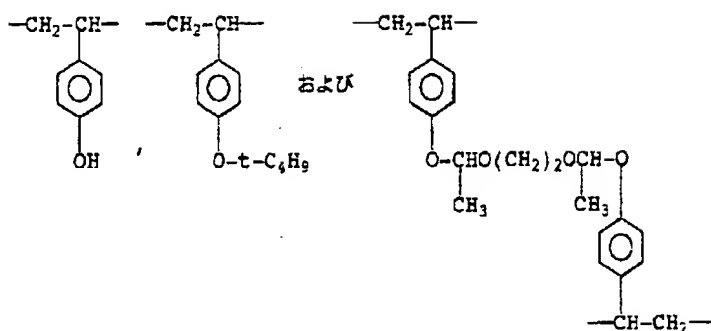
## Abstract

(57)【要約】

【課題】

例えば

【化 1】



の重合単位を持つ共重合体および感放射線性酸発生剤からなる感放射線性樹脂組成物。

## 【解決手段】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に耐熱性、解像度およびパターン形状が優れるとともに、PED 安定性に優れ、ベーク温度依存性が小さく、プロセス安定性に優れており、高精度の微細パターンを安定して形成することができる。

しかも、本発明の感放射線性樹脂組成物は、紫外線、遠紫外線、X 線あるいは荷電子線の如き各種放射線に有効に感応するものであり、化学増幅型ポジ型レジストとして極めて有用である。

従って、感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用として好適に使用することができる。

## Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A)下記式(1)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Oshima Masataka

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

for example

[Chemical Formula 1]

radiation-sensitive resin composition, which consists of copolymer and radiation-sensitive acid generator which have the polymerizing unit

[Means to Solve the Problems]

radiation-sensitive resin composition of this invention, as especially heat resistance, resolution and pattern are superior, is superior in PED stability, bake temperature dependence is small, we are superior in process stability, can stabilize fine pattern of high precision and can form.

Furthermore, as for radiation-sensitive resin composition of this invention, being something which responds effectively to various radiation like ultraviolet light, deep ultraviolet light, X-ray or charged electron beam, quite it is useful as chemically amplifying type positive resist.

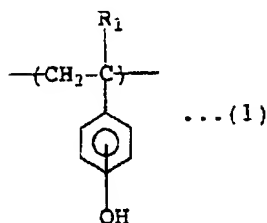
Therefore, radiation-sensitive resin composition, you can use for ideal as one for semiconductor device production which is expected that in future furthermore narrowing advances.

[Claim(s)]

[Claim 1]

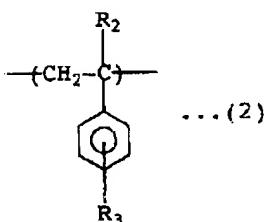
(A) below-mentioned Formula (1)

## 【化 1】



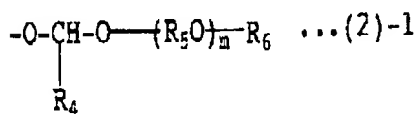
ここで、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基である、で表される繰返し単位、下記式(2)

## 【化 2】



ここで、R<sub>2</sub>は水素原子またはメチル基であり、R<sub>3</sub>は水素原子、メトキシ基、アセトキシ基、t-ブトキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルメトキシ基、または下記式(2)-1

## 【化 3】



ここで、R<sub>4</sub>はメチル基またはエチル基であり、R<sub>5</sub>は炭素数 2~4 のアルキレン基であり、R<sub>6</sub>は炭素数 1~10 の鎖状アルキル基、炭素数 3~10 の環状アルキル基、炭素数 6~10 のアリール基、炭素数 7~11 のアラルキル基または炭素数 1~10 のハロゲン化アルキル基であり、そして m は 0~3 の数である、で表される基である、で表される繰返し単位、並びに下記式(X)

## 【化 4】

## [Chemical Formula 1]

Here, R<sub>1</sub> is hydrogen atom or methyl group, with repeat unit, below-mentioned Formula which is displayed (2)

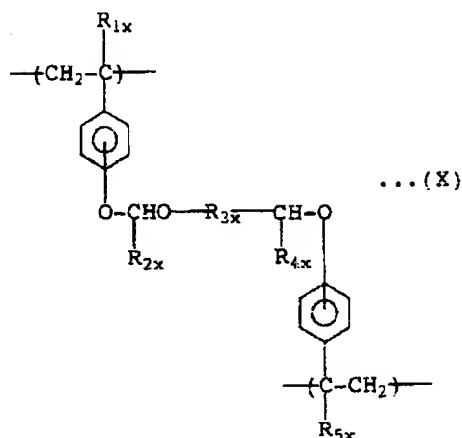
## [Chemical Formula 2]

Here, as for R<sub>2</sub> with hydrogen atom or methyl group, as for R<sub>3</sub> hydrogen atom, methoxy group, acetoxy group, t-butoxy group, t-butoxycarbonyl oxy basis, t-butoxycarbonyl methoxy group, or below-mentioned Formula (2) - 1

## [Chemical Formula 3]

Here, as for R<sub>4</sub> with methyl group or ethyl group, as for R<sub>5</sub> with alkylene group of carbon number 2~4, as for R<sub>6</sub> with aralkyl group of aryl group, carbon number 7~11 of the cyclic alkyl group, carbon number 6~10 of linear alkyl group, carbon number 3~10 of carbon number 1~10 or halogenated alkyl group of carbon number 1~10, and as for m it is a number 0 - 3, with it is a group which is displayed, with repeat unit, and below-mentioned Formula which are displayed (X)

## [Chemical Formula 4]



ここで、 $R_{1x}$ と $R_{5x}$ は互いに独立に水素原子またはメチル基であり、 $R_{2x}$ と $R_{4x}$ は互いに独立にメチル基またはエチル基であり、 $R_{3x}$ は2価の有機基である、で表される分岐鎖単位を有する共重合体、および(B)感放射線性酸発生剤を含有する感放射線性樹脂組成物。

### Specification

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。

さらに詳しくは、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き各種放射線を使用する微細加工用に好適なレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィーにおけるデザインルールの微細化が急速に進行しており、近年では、線幅 $0.5\mu\text{m}$ 以下の高精度の微細加工を安定して行うことができるリソグラフィープロセスの開発が強く推し進められている。

しかしながら、従来の可視光線(波長 $700\sim 400\text{nm}$ )や近紫外線(波長 $400\sim 300\text{nm}$ )を用いる方法では、このような微細パターンを高精度に形成することが困難であり、そのため、より幅広い焦点深度を達成でき、デザインルールの微細化に有効な短波長(波長 $300\text{nm}$ 以下)の放

Here, as for  $R_{1x}$  and  $R_{5x}$  in independence with hydrogen atom or methyl group, as for  $R_{2x}$  and  $R_{4x}$  with methyl group or ethyl group, as for  $R_{3x}$  it is a organic group of divalent mutually mutually in independence, with radiation-sensitive resin composition, which contains copolymer, and (B) radiation-sensitive acid generator which possess branched chain unit which is displayed

#### [Description of the Invention]

##### [0001]

#### [Technological Field of Invention]

this invention regards radiation-sensitive resin composition.

Furthermore details regard useful radiation-sensitive resin composition in one for microfabrication which uses various radiation like ultraviolet light, deep ultraviolet light, X-ray or charged particle beam as preferred resist.

##### [0002]

#### [Prior Art]

In order to obtain degree of integration where integrated circuit is higher regarding the field of microfabrication which is represented in production of integrated circuit element, development of lithography process where narrowing of design rule in lithography is advancing quickly, recently, stabilizing microfabrication of high precision of the linewidth  $0.5\mu\text{m}$  or less, does and is possible densely is strongly implemented.

But, conventional visible light (wavelength  $700\sim 400\text{nm}$ ) and with method which uses near ultraviolet light (wavelength  $400\sim 300\text{nm}$ ), form this kind of fine pattern in high precision densely being difficult, because of that, from be able to achieve broad focus depth, lithography process which uses the radiation of effective short wavelength (wavelength  $300\text{nm}$

射線を用いるリソグラフィプロセスが提案されている。

【0003】

このような短波長の放射線を用いるリソグラフィプロセスとしては、例えば KrF エキシマレーザ(波長 248nm)、ArF エキシマレーザ(波長 193nm)等の遠紫外線やシンクロトロン放射線等の X 線あるいは電子線等の荷電粒子線を使用する方法が提案されている。

そして、これらの短波長の放射線に対応する高解像度レジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン(IBM)社により「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在この化学増幅型レジストの改良が精力的に進められている。

このような化学増幅型レジストは、それに含有させる感放射線性酸発生剤への放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生させ、この酸の触媒作用により、レジスト膜中で化学反応(例えば極性の変化、化学結合の分解・架橋反応等)を生起させ、現像液に対する溶解性が露光部において変化する現象を利用して、パターンを形成するものである。

【0004】

そして、従来の化学増幅型レジストのうち比較的良好なレジスト性能を示すものに、樹脂成分として、アルカリ可溶性樹脂中のフェノール性水酸基をケタール基で保護した樹脂(特開平 7-140666 号公報参照)、アセタール基で保護した樹脂(特開平 2-161436 号公報および特開平 5-249682 号公報参照)を使用したレジストが知られている。

しかしながら、これらの化学増幅型レジストにはそれぞれ固有の問題があり、実用化に際して種々の困難を伴うことが指摘されている。

【0005】

その大きな問題として露光からポストベークまでの引き置き時間(Post Exposure Time Delay 以下、「PED」という。)により、レジストパターンの線幅が変化したり、あるいは T-型形状となること等が挙げられる。

前述の化学増幅型レジストの中で、アルカリ可溶性樹脂中のアルキル親和性基をケタール基あるいはアセタール基を保護し、ポジ型のレジスト性能を与える樹脂は比較的上記の問題に対して耐性のあることが報告されている。

しかしながら、これらの樹脂は耐熱性が低く、熱

or less ) for narrowing of design rule is proposed.

【0003】

for example KrF excimer laser (wavelength 248 nm ), method which uses ArF excimer laser (wavelength 193 nm ) or other deep ultraviolet light and synchrotron radiation or other X-ray or electron beam or other charged particle beam is proposed as lithography process which uses radiation of this kind of short wavelength.

"chemically amplifying resist " is lectured and, as high contrast resist which corresponds to radiation of these short wavelength, by international \* business \* machine (IBM ) corporation, presently improvement of this chemically amplifying resist is advanced to strenuous.

This kind of chemically amplifying resist generating acid due to lighting (Below, "Exposure" with you say. ) of the radiation to radiation-sensitive acid generator which is contained to that, chemical reaction (Change of for example polarity and disassembly \*crosslinking reaction etc of chemical bond ) occurring in resist film with catalysis of this acid, solubility for developer making use of phenomena which changes in exposed part, is something which forms pattern.

【0004】

And, among conventional chemically amplifying resist relatively in those which show satisfactory resist performance, resin which protects phenolic hydroxy group in alkali soluble resin with ketal group as resin component, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-140666 disclosure reference), resist which uses resin (Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 161436 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-249682 disclosure reference) which is protected with acetal group is known.

But, there is a problem of respective peculiar in these chemically amplifying resist , it accompanies various difficulty at time of utilization, it is pointed out densely.

【0005】

linewidth of resist pattern changes from exposure with time delay (Below post-exposure time delay , "PED " with you say. ) to the postbake as that large problem, or can list fact that etc it becomes T-shape of mold.

In aforementioned chemically amplifying resist, alkyl affinity group in alkali soluble resin it protects the ketal group or acetal group, as for resin which gives resist performance of the positive type there is a resistance relatively vis-a-vis above-mentioned problem, it is reported densely.

But, these resin heat resistance are low, there is a problem that

により形状が変化しやすいという問題がある。

また、解像度の点でもさらに微細化の要求が高まる中、満足のいくものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電子線の如き各種放射線に有効に感応し、感度、解像度、パターン形状等が良好で、さらに耐熱性に優れ、PEDの変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、ベーク温度依存性が小さく、プロセス安定性にも優れた、化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

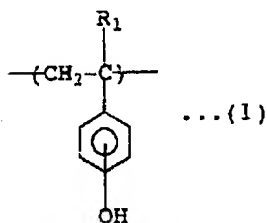
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明によると前記目的は、(A)下記式(1)

【0008】

【化 5】

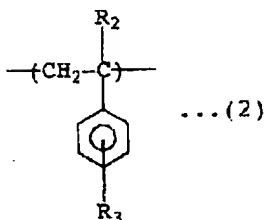


【0009】

ここで、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基である、で表される繰返し単位、下記式(2)

【0010】

【化 6】



【0011】

ここで、R<sub>2</sub>は水素原子またはメチル基であり、R<sub>3</sub>

shape is easy to change with heat.

In addition, furthermore while demand for narrowing increases, it was not something which it is satisfied even in point of resolution.

【0006】

[Problems to be Solved by the Invention]

objective of this invention responds effectively to various radiation like the ultraviolet light, deep ultraviolet light, X-ray or charged electron beam, sensitivity, resolution, pattern etc is satisfactory, furthermore it is superior in heat resistance, holds down linewidth change of resist pattern with fluctuation of PED it was possible densely, bake temperature dependence was small, was superior even in process stability, it is to offer useful radiation-sensitive resin composition as chemically amplifying type positive resist.

【0007】

[Means to Solve the Problems]

With this invention as for aforementioned objective, (A) below-mentioned Formula (1)

【0008】

[Chemical Formula 5]

【0009】

Here, R<sub>1</sub> is hydrogen atom or methyl group, with repeat unit, below-mentioned Formula which is displayed (2)

【0010】

[Chemical Formula 6]

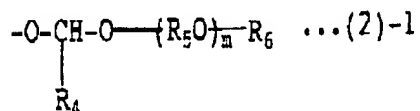
【0011】

Here, as for R<sub>2</sub> with hydrogen atom or methyl group, as for

は水素原子、メトキシ基、アセトキシ基、t-ブトキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルメトキシ基、または下記式(2)-1

【0012】

【化 7】

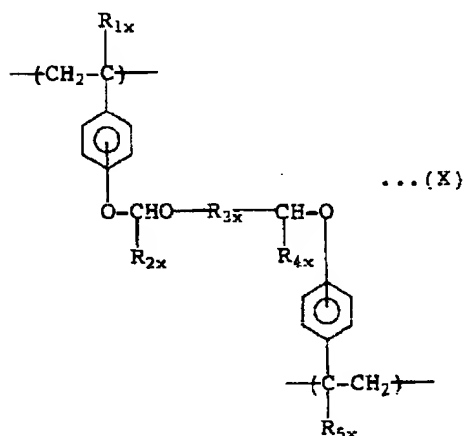


【0013】

ここで、 $R_4$  はメチル基またはエチル基であり、 $R_5$  は炭素数 2~4 のアルキレン基であり、 $R_6$  は炭素数 1~10 の鎖状アルキル基、炭素数 3~10 の環状アルキル基、炭素数 6~10 のアリール基、炭素数 7~11 のアラルキル基または炭素数 1~10 のハロゲン化アルキル基であり、そして  $m$  は 0~3 の数である、で表される基である、で表される繰返し単位、並びに下記式(X)

【0014】

【化 8】



【0015】

ここで、 $R_{1x}$  と  $R_{5x}$  は互いに独立に水素原子またはメチル基であり、 $R_{2x}$  と  $R_{4x}$  は互いに独立にメチル基またはエチル基であり、 $R_{3x}$  は 2 価の有機基である、で表される分岐鎖単位を有する共重合体、および(B)感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤」という)を含有する感放射線性樹脂組成物によって達成される。

$R_3$  hydrogen atom, methoxy group, acetoxy group, t-butoxy group, t-butoxycarbonyl oxy basis, t-butoxycarbonyl methoxy group, or below-mentioned Formula (2) - 1

【0012】

[Chemical Formula 7]

【0013】

Here, as for  $R_4$  with methyl group or ethyl group, as for  $R_5$  with alkylene group of carbon number 2~4, as for  $R_6$  with aralkyl group of aryl group, carbon number 7~11 of the cyclic alkyl group, carbon number 6~10 of linear alkyl group, carbon number 3~10 of carbon number 1~10 or halogenated alkyl group of carbon number 1~10, and as for  $m$  it is a number 0 - 3, with it is a group which is displayed, with repeat unit, and below-mentioned Formula which are displayed (X)

【0014】

[Chemical Formula 8]

【0015】

Here, as for  $R_{1x}$  and  $R_{5x}$  in independence with hydrogen atom or methyl group, as for  $R_{2x}$  and  $R_{4x}$  with methyl group or ethyl group, as for  $R_{3x}$  it is a organic group of divalent mutually mutually in independence, with it is achieved with radiation-sensitive resin composition which contains copolymer, and (B) radiation-sensitive acid generator (Below, "acid generator" with you say) which possess branched chain unit which is displayed.



以下、本発明について詳述する。

【0016】

共重合体(A)

本発明において使用される共重合体(A)は、(i)前記式(1)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(1)」という)と、(ii)式(2)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(2)」という)と、(iii)式(X)で表される分岐鎖単位を含有する共重合体である。

共重合体(A)において、繰返し単位(1)の含有量は好ましくは 30~90 重量%、より好ましくは 35~80 重量%、さらに好ましくは 40~75 重量%である。

式(1)において、 $R_1$  は水素原子またはメチル基である。

式(2)において、 $R_2$  は水素原子またはメチル基である。

また、 $R_3$  は水素原子、メトキシ基、アセトキシ基、*t*-ブトキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルメトキシ基あるいは一般式(2)-1 で示されるアセタール基である。

式(2)-1 において、 $R_4$  はメチル基あるいはエチル基であり、 $R_5$  は炭素数 2~4 のアルキレン基であり、 $R_6$  は炭素数 1~10 の直鎖状あるいは分岐状の鎖状アルキル基、炭素数 3~10 の環状アルキル基、炭素数 6~10 のアリールもしくは炭素数 7~11 のアラルキル基、炭素数 1~10 のハロゲン化アルキル基であり、 $m$  は 0~3 の数である。

【0017】

$R_5$  の炭素数 2~4 のアルキレン基としては、例えばエチレン基、トリメチレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、ジメチルエチレン基等を挙げることができる。

$R_6$  の炭素数 1~10 の直鎖状あるいは分岐状の鎖状アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等を挙げることができる。

$R_6$  の炭素数 3~10 の環状アルキル基としては、例えばシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基等を挙げることができる。

You detail below, concerning this invention.

[0016]

copolymer (A)

Regarding to this invention, copolymer (A) which is used repeat unit which is displayed with (i) aforementioned Formula (1) (Below, "repeat unit (1)" with you say) with, repeat unit which is displayed with (ii) Formula (2) (Below, "repeat unit (2)" with you say) with, is copolymer which contains branched chain unit which is displayed with (iii) Formula (X).

In copolymer (A), content of repeat unit (1) preferably 30~90 weight%, more preferably 35~80 weight%, furthermore is preferably 40~75 weight%.

In Formula (1),  $R_1$  is hydrogen atom or methyl group.

In Formula (2),  $R_2$  is hydrogen atom or methyl group.

In addition,  $R_3$  hydrogen atom, methoxy group, acetoxy group, *t*-butoxy group, *t*-butoxycarbonyl oxy basis, *t*-butoxycarbonyl methoxy group or General Formula (2) - is acetal group which is shown at 1.

Formula (2) - in 1, as for  $R_4$  with methyl group or ethyl group, as for  $R_5$  with alkylene group of carbon number 2~4, as for  $R_6$  with aryl of the cyclic alkyl group, carbon number 6~10 of linear alkyl group, carbon number 3~10 of straight or branched of carbon number 1~10 or halogenated alkyl group of aralkyl group, carbon number 1~10 of carbon number 7~11, as for  $m$  it is a number 0 - 3.

[0017]

As alkylene group of carbon number 2~4 of  $R_5$ , for example ethylene group, trimethylene group, methyl ethylene group, tetramethylene group, dimethyl ethylene group etc can be listed.

As linear alkyl group of straight or branched of carbon number 1~10 of  $R_6$ , for example methyl group, ethyl group, *n*-propyl group, *i*-propyl group, *n*-butyl group, *s*-butyl group, *t*-butyl group, *n*-pentyl group, neopentyl group, *n*-hexyl group, *n*-heptyl group, *n*-octyl group, 2-ethylhexyl group, *n*-nonyl group, *n*-decyl group etc can be listed.

As cyclic alkyl group of carbon number 3~10 of  $R_6$ , for example cyclobutyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group, cycloheptyl group, cyclooctyl group, norbornyl group, isobornyl group etc can be listed.

R<sub>6</sub>の炭素数6~10のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、1-ナフチル基等を挙げることができる。

R<sub>6</sub>の炭素数7~11のアラルキル基としては、例えばベンジル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

また、R<sub>6</sub>の炭素数1~10のハロゲン化アルキル基としては、例えばトリフルオロメチル基、ヘptaフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基等を挙げることができる。

【0018】

かくして、前記一般式(2)-1で示されるフェノール性水酸基の置換基としては、例えば1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-メトキシ-n-プロポキシ基、1-エトキシ-n-プロポキシ基、1-(2-n-プロポキシエトキシ)エトキシ基、1-(2-n-ブトキシエトキシ)エトキシ基、1-(2-t-ブトキシエトキシ)エトキシ基、1-(2-n-オクチルオキシエトキシ)エトキシ基、1-(2-シクロヘキシルオキシエトキシ)エトキシ基、1-(2-n-ブトキシプロポキシ)エトキシ基、1-(2-フェニルエトキシ)エトキシ基、1-(2-キシリルエトキシ)エトキシ基、1-(2-ベンジルエトキシ)エトキシ基、1-(2-ノナフルオロブトキシ)エトキシ基、1-(2-n-ブトキシエトキシ)n-プロポキシ基等が挙げられる。

【0019】

共重合体(A)において、繰返し単位(2)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

共重合体(A)における繰返し単位(2)の含有量は、好ましくは9~70重量%、より好ましくは15~60重量%、さらに好ましくは20~55重量%である。

9重量%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方70重量%を超えると、感度が低下する場合がある。

共重合体(A)において、繰返し単位(2)が2種以上存在する場合の組合せとしては、(i)下記式(2)-(a)と下記式(2)-(b)で表される繰返し単位の組合せ、(ii)下記式(2)-(a)と下記式(2)-(c)で表される繰返し単位の組合せおよび(iii)下記式(2)-(b)と下記式(2)-(c)で表される繰返し単位の組合せが好ましいものとして挙げられる。

【0020】

As aryl group of carbon number 6~10 of R<sub>6</sub>, for example phenyl group, tolyl group, xylyl group, cumenyl group, 1-naphthyl group etc can be listed.

As aralkyl group of carbon number 7~11 of R<sub>6</sub>, for example benzyl group,  $\alpha$ -methylbenzyl group, phenethyl group, naphthyl methyl group etc can be listed.

In addition, for example trifluoromethyl group, heptafluoropropyl group, nonafluorobutyl group etc can be listed as halogenated alkyl group of carbon number 1~10 of R<sub>6</sub>.

【0018】

You can list for example 1-methoxy ethoxy group, 1-ethoxy ethoxy group, 1-n-propoxy ethoxy group, 1-methoxy-n-propoxy group, 1-ethoxy-n-propoxy group, 1-(2-n-propoxy ethoxy) ethoxy group, 1-(2-n-butoxy ethoxy) ethoxy group, 1-(2-t-butoxy ethoxy) ethoxy group, 1-(2-n-octyloxy ethoxy) ethoxy group, 1-(2-cyclohexyloxy ethoxy) ethoxy group, 1-(2-n-butoxy propoxy) ethoxy group, 1-(2-phenyl ethoxy) ethoxy group, 1-(2-xylyl ethoxy) ethoxy group, 1-(2-benzyl ethoxy) ethoxy group, 1-(2-nonafluoro butoxy) ethoxy group, 1-(2-n-butoxy ethoxy) n-propoxy group etc this way, the aforementioned General Formula (2) - as substituent of phenolic hydroxy group which is shown at 1.

【0019】

In copolymer (A), alone or 2 kinds or more can exist repeat unit (2).

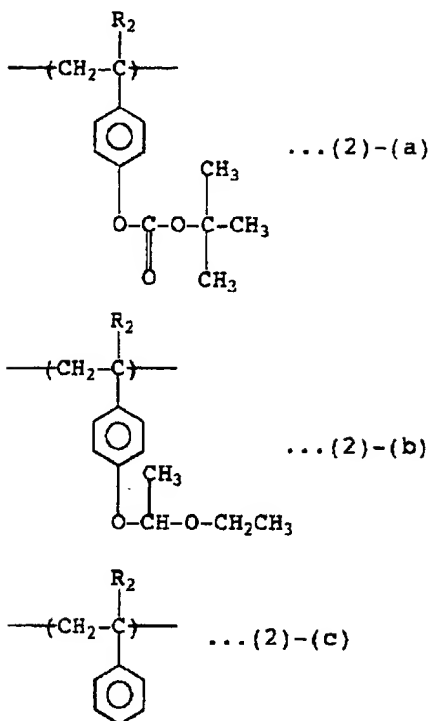
content of repeat unit (2) in copolymer (A) preferably 9~70 weight%, more preferably 15~60 weight%, furthermore is the preferably 20~55 weight%.

When under 9 weight%, decreases, there is a tendency where resolution as the resist exceeds 70 weight% on one hand, there are times when sensitivity decreases.

In copolymer (A), repeat unit (2) 2 kinds or more as combination when it exists, (i) below-mentioned Formula (2) - (a) with below-mentioned Formula (2) - combination of repeat unit which is displayed with (b), It is listed (ii) below-mentioned Formula (2) - (a) with the below-mentioned Formula (2) - combination and (iii) below-mentioned Formula of repeat unit which is displayed with (c) (2) - (b) with the below-mentioned Formula (2) - as those whose combination of repeat unit which is displayed with (c) is desirable.

【0020】

【化 9】



[Chemical Formula 9]

【0021】

上記(i)の組合せの場合、繰返し単位(2)中、式(2)-(a)の繰返し単位の含有量/式(2)-(b)の繰返し単位の含有量は、重量比で、通常90/10~10/90、好ましくは70/30~30/70の割合で存在する。

上記(ii)の組合せの場合、繰返し単位(2)中、式(2)-(a)の繰返し単位の含有量/式(2)-(c)の繰返し単位の含有量は、重量比で、通常95/5~30/70、好ましくは90/10~50/50の割合で存在する。

上記(iii)の組合せの場合、繰返し単位(2)中、式(2)-(b)の繰返し単位の含有量/式(2)-(c)の繰返し単位の含有量は、重量比で、通常95/5~30/70、好ましくは90/10~50/50の割合で存在する。

共重合体(A)における分岐鎖単位は、例えば下記式(3)、下記式(4)および下記式(5)で表される単位が挙げられる。

【0022】

【化 10】

【0021】

In case of combination of above-mentioned (i), in repeat unit (2), the Formula (2) - content/Formula of repeat unit of (a) (2) - content of the repeat unit of (b), with weight ratio, usually 90/10 - 10/90, exists at ratio of preferably 70/30~30/70.

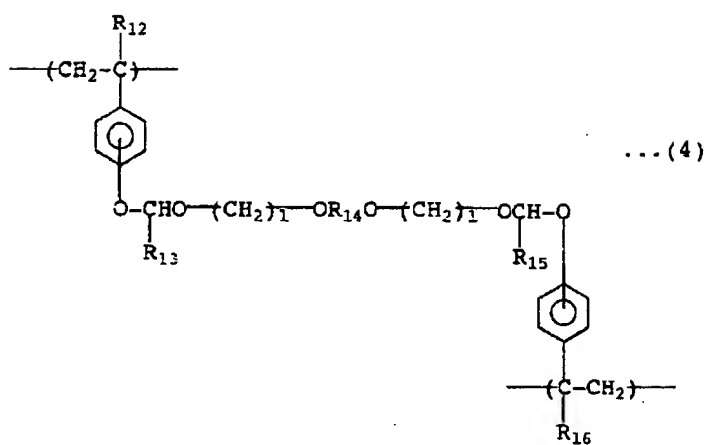
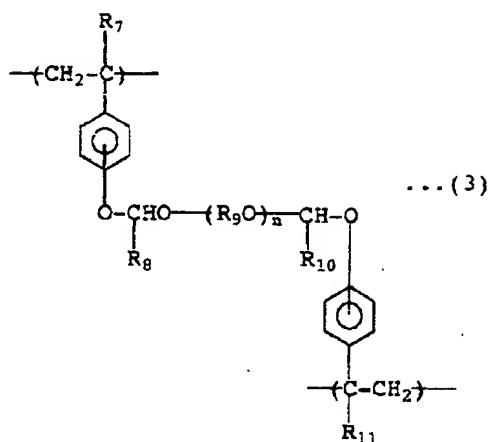
In case of combination of above-mentioned (ii), in repeat unit (2), the Formula (2) - content/Formula of repeat unit of (a) (2) - content of the repeat unit of (c), with weight ratio, usually 95/5 - 30/70, exists at ratio of preferably 90/10~50/50.

In case of combination of above-mentioned (iii), in repeat unit (2), the Formula (2) - content/Formula of repeat unit of (b) (2) - content of the repeat unit of (c), with weight ratio, usually 95/5 - 30/70, exists at ratio of preferably 90/10~50/50.

As for branched chain unit in copolymer (A), for example below-mentioned Formula (3), below-mentioned Formula (4) and you can list unit which is displayed with below-mentioned Formula (5).

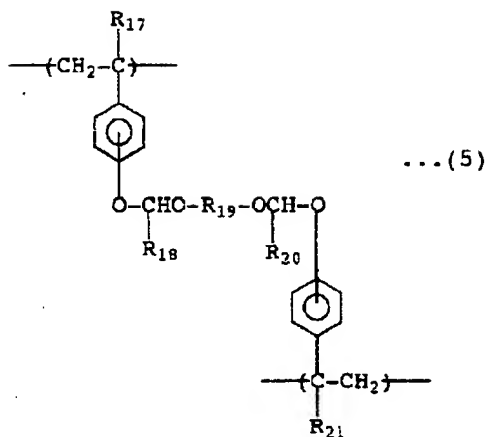
【0022】

[Chemical Formula 10]



【0023】

【化 11】



【0024】

式(3)において、 $R_7$ と $R_{11}$ は互いに独立に水素原

【0023】

[Chemical Formula 11]

【0024】

In Formula (3),  $R_7$  and  $R_{11}$  are hydrogen atom or methyl

子またはメチル基である。

$R_8$ 、 $R_{10}$  は互いに独立にメチル基あるいはエチル基である。

$R_9$  は炭素数 2~4 のアルキレン基であり、 $n$  は 1~5 の数である。

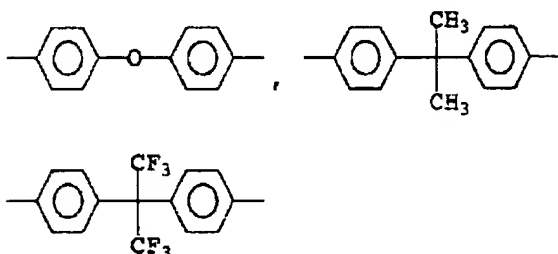
炭素数 2~4 のアルキレン基としては、例えばエチレン基、トリメチレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、ジメチルエチレン基等を挙げることができる。

式(4)において、 $R_{12}$  と  $R_{16}$  は互いに独立に水素原子またはメチル基であり、 $R_{13}$  と  $R_{15}$  は互いに独立にメチル基またはエチル基であり、 $R_{14}$  は炭素数 2~20 の炭化水素基であり、 $l$  は 1~5 の数である。

炭素数 2~20 の炭化水素基としては、例えばエチレン、トリメチレン、メチルエチレン、テトラメチレン、ジメチルエチレン、1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、

【0025】

【化 12】



group mutually independence.

$R_8$ 、 $R_{10}$  is methyl group or ethyl group mutually in independence.

As for  $R_9$  with alkylene group of carbon number 2~4, as for  $n$  it is a number 1 - 5.

As alkylene group of carbon number 2~4, for example ethylene group, trimethylene group, methyl ethylene group, tetramethylene group, dimethyl ethylene group etc can be listed.

In Formula (4), as for  $R_{12}$  and  $R_{16}$  in independence with hydrogen atom or methyl group, as for  $R_{13}$  and  $R_{15}$  with methyl group or ethyl group, as for the  $R_{14}$  with hydrocarbon group of carbon number 2~20, as for  $l$  it is a number 1 - 5 mutually mutually in independence.

As hydrocarbon group of carbon number 2~20, for example ethylene, trimethylene, methyl ethylene, tetramethylene, dimethyl ethylene, 1, 4- cyclohexylene, 1, 4- phenylene, .

【0025】

[Chemical Formula 12]

または

【0026】

等を挙げることができる。

また、式(5)において、 $R_{17}$  と  $R_{21}$  は互いに独立に水素原子またはメチル基であり、 $R_{18}$  と  $R_{20}$  は互いに独立にメチル基またはエチル基であり、そして  $R_{19}$  は炭素数 2~20 の炭化水素基である。

炭素数 2~20 の炭化水素基としては、式(4)について例示したものと同じものを例示することができる。

【0027】

共重合体(A)における分岐鎖単位は、共重合体(A)に分岐構造を持たせるための架橋成分であり、分岐構造を取らせることにより分子鎖の運動性を低下させ、熱変形を抑制し、耐熱性を改良するために導入するものである。

【0026】

Such as it is listed.

In addition, as for  $R_{17}$  and  $R_{21}$  in independence with the hydrogen atom or methyl group, as for  $R_{18}$  and  $R_{20}$  with methyl group or ethyl group, and as for the  $R_{19}$  it is a hydrocarbon group of carbon number 2~20 mutually mutually in independence in Formula (5).

As hydrocarbon group of carbon number 2~20, as those which were illustrated concerning Formula (4) it is possible to illustrate same ones.

【0027】

As for branched chain unit in copolymer (A), with crosslinking component because branched structure can be given in copolymer (A), mobility of molecular chain decreasing by taking and others doing branched structure, it is something which is introduced in order to control heat deformation, to improve heat resistance.

さらに放射線の照射により、フェノール性水酸基の保護基の脱離と同時に、分子鎖中の分岐構造が開裂し、結果として低分子量化するため、現像液への溶解性が大幅に高くなり、結果として、解像度が大幅に改善されるものである。

共重合体(A)における分岐鎖単位の含有量は、共重合体(A)の好ましくは1~30重量%、より好ましくは2~20重量%、さらに好ましくは2~15重量%である。

1重量%未満では、レジストとしての解像度、耐熱性等が十分でない場合があり、一方15重量%を超えると、解像度が低下する場合がある。

共重合体(A)における繰返し単位(2)および分岐鎖単位の含有量の合計は、繰返し単位(1)、繰返し単位(2)および分岐鎖単位の合計の好ましくは10~70重量%、より好ましくは20~65重量%である。

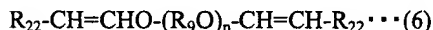
10重量%未満ではレジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方70重量%を超えると、感度が低下する場合がある。

【0028】

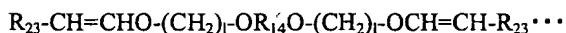
共重合体(A)において、繰返し単位(1)および(2)、並びに分岐鎖単位は、いずれも単独でまたは2種以上で存在することができる。

上記共重合体(A)は、例えば、

(イ)フェノール性水酸基を有するビニル芳香族系(共)重合体(以下、「フェノール性水酸基含有重合体」という)、例えばポリ(p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-イソプロペニルフェノール)等を準備し、その水酸基の1部を、例えば塩基性下でジ-tert-ブチル-ジ-カーボネートと反応させるか、あるいは弱酸性下でエチルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、エチレングリコールシクロヘキシルビニルエーテル、エチレングリコールオクチルビニルエーテルの如き化合物と反応させてエーテル化し、前記式(2)の繰返し単位を生成させ、また下記式(6)



ここで、 $R_{22}$  は、水素原子またはメチル基であり、そして  $R_9$  および  $n$  の定義は上記と同じである、で表されるジビニルエーテル化合物、下記式(7)



deformation, to improve heat resistance.

Furthermore simultaneously with removal of protecting group of phenolic hydroxy group, branched structure in molecular chain cision does with lighting of radiation, in order molecular weight reduction to do, solubility to developer becomes greatly high as result, resolution greatly is something which is improved as result.

content of branched chain unit in copolymer (A) preferably 1~30 weight%, more preferably 2~20 weight%, of copolymer (A) furthermore is preferably 2~15 weight%.

When under 1 weight%, etc is not fully, there are times when the resolution, heat resistance as resist exceed 15 weight% on one hand, there are times when resolution decreases.

repeat unit in copolymer (A) (2) and total of content of branched chain unit, repeat unit (1), repeat unit (2) and is preferably 10~70 weight%, more preferably 20~65 weight% of total of branched chain unit.

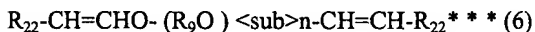
When under 10 weight% decreases, there is a tendency where resolution as the resist exceeds 70 weight% on one hand, there are times when sensitivity decreases.

【0028】

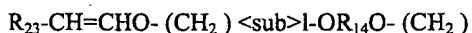
In copolymer (A), in each case can exist repeat unit (1) and (2), and the branched chain unit, with alone or 2 kinds or more.

As for above-mentioned copolymer (A), for example

vinyl aromatic type (co) polymer which possesses (J2) phenolic hydroxy group (Below, "phenolic hydroxyl group-containing polymer" with you say), for example poly (p-hydroxystyrene), to prepare poly (p-isopropenyl phenol), etc reacting with di-tert-butyl-1,4-x under for example base basic characteristic, or repeat unit of aforementioned Formula (2) reacting with compound like ethyl vinyl ether, ethyleneglycol butyl vinyl ether, ethyleneglycol cyclohexyl vinyl ether, ethyleneglycol octyl vinyl ether under weak acidity and etherification to do 1 part of hydroxy group, forming, in addition below-mentioned Formula (6) carbonate

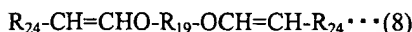


Here, as for  $R_{22}$ , with hydrogen atom or methyl group, and as for definition of the  $R_9$  and  $n$  it is same as description above, with the divinyl ether chemical compound which is displayed, below-mentioned Formula (7)



(7)

ここで、 $R_{23}$  は、水素原子またはメチル基であり、そして  $R_{14}$  および  $l$  の定義は上記と同じである、で表されるジビニルエーテル化合物、下記式(8)



ここで、 $R_{24}$  は、水素原子またはメチル基であり、そして  $R_{19}$  の定義は上記と同じである。

で表されるジビニルエーテル化合物の少なくとも1つと反応させて分岐鎖単位を生成させることにより重合体を製造する方法により製造することができる。

上記式(6)、(7)および(8)のジビニルエーテル化合物により、それぞれ上記式(3)、(4)および(5)で表される分岐鎖単位が生成される。

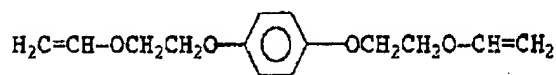
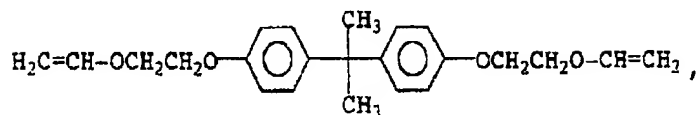
【0029】

式(6)のジビニルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテルおよびテトラメチレングリコールジビニルエーテル等を挙げることができる。

式(7)のジビニルエーテル化合物としては、例えば

【0030】

【化 13】



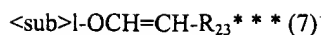
【0031】

等を挙げることができる。

式(7)のジビニル化合物としては、例えば

【0032】

【化 14】



Here, as for  $R_{23}$ , with hydrogen atom or methyl group, and as for definition of the  $R_{14}$  and  $l$  it is same as description above, with the divinyl ether chemical compound which is displayed, below-mentioned Formula (8)



Here, as for  $R_{24}$ , with hydrogen atom or methyl group, and as for definition of the  $R_{19}$  it is same as description above.

So reacting with at least one of divinyl ether chemical compound which is displayed, it can produce with method which produces polymer by forming branched chain unit.

above Formula (6), by divinyl ether chemical compound of (7) and (8), respective above Formula (3), is displayed branched chain unit is formed with (4) and (5).

【0029】

As divinyl ether chemical compound of Formula (6), for example ethyleneglycol divinyl ether, diethylene glycol divinyl ether, triethylene glycol divinyl ether, propylene glycol divinyl ether and tetramethylene glycol divinyl ether etc can be listed.

As divinyl ether chemical compound of Formula (7), for example

【0030】

【Chemical Formula 13】

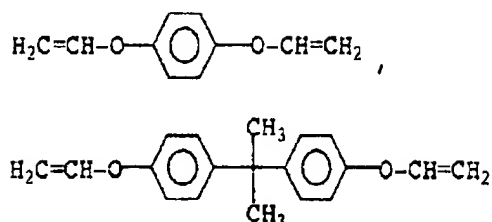
【0031】

Such as it is listed.

As divinyl compound of Formula (7), for example

【0032】

【Chemical Formula 14】



【0033】

等を挙げることができる。

(ロ)前記式(1)、(2)並びに式(X)または(3)、(4)および(5)の少なくとも1つに対応するビニル芳香族化合物を直接共重合する方法等により製造することができる。

共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」という)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)は、通常 8,000~100,000 であり、好ましくは 10,000~70,000 であり、さらに好ましくは 10,000~50,000 である。

Mw が 8,000 未満であると、レジストとした場合に感度、耐熱性が劣り、また 100,000 を超えると現像液に対する溶解性が劣る。

【0034】

酸発生剤(B)

酸発生剤とは、露光により酸を発生する化合物である。

本発明において用いられる酸発生剤としては、1 オニウム塩、2 ハロゲン含有化合物、3 スルホン化合物、4 スルホン酸エステル化合物、5 キノンジアジド化合物、6 スルホンイミド化合物、7 ジアゾメタン化合物等を挙げることができる。

これらの酸発生剤の例を以下に示す。

1 オニウム塩:オニウム塩としては、例えばヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

オニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウ

【0033】

Such as it is listed.

It can produce (jp2 ) aforementioned Formula (1), (2) and Formula (X ) or(3), with method etc which copolymerizes vinyl aromatic compound which correspondsto at least one of (4) and (5) directly.

average molecular weight based on polystyrene (Below, "Mw " with you say), usually with 8,000 - 100,000, with preferably 10,000~70,000 ,furthermore is preferably 10,000~50,000 with gel permeation chromatography (Below, "GPC " with you say) of copolymer (A ).

When Mw under 8,000 it is when, it makes resist, sensitivity, heat resistance being inferior, in addition when it exceeds 100,000, solubility for the developer is inferior.

【0034】

acid generator (TRANSLATION STALLEDB)

acid generator is compound which generates acid due to exposure.

Regarding to this invention, you can list 1 onium salt, 2 halogen containing compound, 3 sulfone compound, 4 sulfonic acid ester compound, 5 quinone diazide compound, 6 sulfonimide chemical compound and 7 diazomethane compound etc as acid generator which is used.

Example of these acid generator is shown below.

As 1 onium salt: onium salt, for example iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, diazonium salt and ammonium salt, pyridinium salt etc can be listed.

As embodiment of onium salt compound, diphenyl iodonium triflate, diphenyl iodonium pyrene sulfonate, diphenyl iodonium dodecylbenzene sulfonate, triphenyl sulfonium triflate, triphenyl sulfonium hexafluoroantimonate, diphenyl iodonium hexafluoroantimonate, triphenyl sulfonium naphthalene sulfonate, triphenyl sulfonium camphor sulfonate, (hydroxyphenyl ) benzyl methyl sulfonium toluene sulfonate etc can be listed.



ムトルエンスルホネート等を挙げることができる。

【0035】

2 ハロゲン含有化合物:ハロゲン含有化合物としては、例えばハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

ハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(ポリ)トリクロロメチル-s-トリアジン誘導体、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

3 スルホン化合物:スルホン化合物としては、例えばβ-ケツスルホン、β-スルホニルスルホン、これらのα-ジアゾ化合物等を挙げることができる。

スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

【0036】

4 スルホン酸エステル化合物:スルホン酸エステル化合物としては、例えばアルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリレート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、α-メチロールベンゾイントシレート、α-メチロールベンゾインオクタンスルホン酸エステル、α-メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホン酸エステル、α-メチロールベンゾインドシルスルホン酸エステル等を挙げることができる。

5 キノンジアジド化合物:キノンジアジド化合物としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基等の1,2-キノンジアジド基を有する化合物を挙げることができ、特に1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基を有する化合物が好ましい。

【0037】

【0035】

As 2 halogen containing compound: halogen containing compound, for example haloalkyl group-containing hydrocarbon compound, haloalkyl group-containing heterocyclic compound etc can be listed.

As embodiment of halogen containing compound, phenyl-bis (trichloromethyl) -s-triazine, methoxyphenyl-bis (trichloromethyl) -s-triazine, naphthyl-bis (trichloromethyl) -s-triazine or other the (poly) trichloromethyl-s-triazine derivative, 1 and 1-bis (4-chlorophenyl) -2, 2 and 2-trichloroethane etc can be listed.

As 3 sulfone compound: sulfone compound, for example; β-keto sulfone, the; β-sulfonyl sulfone, these; α-diazo compound etc can be listed.

As embodiment of sulfone compound, phenacyl phenyl sulfone, mesityl phenacyl sulfone, bis (phenyl sulfonyl) methane, 4- tris phenacyl sulfone etc can be listed.

【0036】

As 4 sulfonic acid ester compound: sulfonic acid ester compound, for example alkyl sulfonic acid ester, haloalkyl sulfonic acid ester, aryl sulfonic acid ester, imino sulfonate etc can be listed.

As embodiment of sulfonic acid ester compound, benzoin tosylate, pyrogallol tris triflate, pyrogallol methane sulfonic acid triester, nitrobenzyl-9,10-diethoxy anthracene -2- sulfonate, ; α-methylol benzoin tosylate, the; α-methylol benzoin octane sulfonic acid ester, the; α-methylol benzoin trifluoromethanesulfonic acid ester, the; α-methylol benzoin dodecyl sulfonic acid ester etc can be listed.

As 5 quinone diazide compound: quinone diazide compound, 1 and 2-benzoquinone G azide - compound which it possesses 4-sulfonyl group, 1, 2-naphthoquinone diazide-4-sulfonyl group, 1, 2-naphthoquinone diazide-5-sulfonyl group, 1, 2-naphthoquinone diazide-6-sulfonyl group or other 1, 2-quinone diazide group is listed, it is possible densely, especially compound which it possesses 1 and 2-naphthoquinone diazide-4-sulfonyl group is desirable.

【0037】

キノンジアジド化合物の具体例としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4-テトラヒドロキシベンゾフェノン、3'-メトキシ-2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,3',4,4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2,3',4,4',5',6'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルアリアルケトンの1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン等のビス[(ポリ)ヒドロキシフェニル]アルカンの1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類、4,4'-ジヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、2,2',5,5'-テトラメチル-2",4,4'-トリヒドロキシトリフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-2",4,4'-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',5,5'-テトラメチル-2,2',2"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、2,2',5,5'-テトラメチル-4,4',4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタン、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,3,3-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン等の(ポリ)ヒドロキシトリフェニルアルカンの1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類、2,4,4-トリメチル-2',4',7-トリヒドロキシ-2-フェニルフラバン、2,4,4-トリメチル-2',4',5',6',7-ペンタヒドロキシ-2-フェニルフラバン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルフラバンの1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類等を挙げることができる。

【0038】

6 スルホンイミド化合物:スルホンイミド化合物としては、例えば下記式(9)

【0039】

【化 15】

As embodiment of quinone diazide compound, 2, 3 and 4-trihydroxy benzophenone, 2,4,6-trihydroxy benzophenone, 2,3,4, 4'-tetrahydroxy benzophenone, 2, 2',3, 4-tetrahydroxy benzophenone, 3'-methoxy-2,3,4, 4'-tetrahydroxy benzophenone, 2, 2',4,4,-tetrahydroxy benzophenone, 2, 2',3,4, 4'-pentahydroxy benzophenone, 2, 2',3,4, 6'-pentahydroxy benzophenone, 2,3, 3',4, 4'-hexahydroxybenzophenone, 2, 3',4, 4',5',6-hexahydroxybenzophenone or other (poly) hydroxyphenyl aryl ketone 1 and 2-quinonediazidosulfonic acid esters;

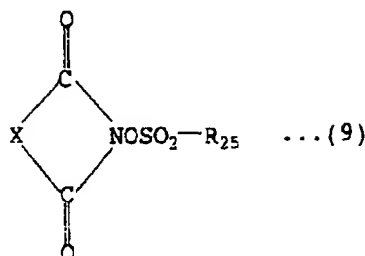
1 and 2-quinonediazidosulfonic acid esters;4, 4'-dihydroxy triphenylmethane, 4, 4',4"-trihydroxy triphenylmethane, 2, 2',5, 5'-tetramethyl-2",4, 4'-trihydroxy triphenylmethane, 3, 3',5, 5'-tetramethyl-2",4, 4'-trihydroxy triphenylmethane, 4, 4',5, 5'-tetramethyl-2, 2',2"-trihydroxy triphenylmethane, 2, 2',5, 5'-tetramethyl-4, 4',4"-trihydroxy triphenylmethane, 1,1, 1-tris (4-hydroxyphenyl) ethane, 1, 1-bis of bis (4-hydroxyphenyl) methane, bis (2 and 4-dihydroxy phenyl) methane, bis (2, 3 and 4-trihydroxy phenyl) methane, 2, 2-bis (4-hydroxyphenyl) propane, 2, 2-bis (2 and 4-dihydroxy phenyl) propane, 2, 2-bis (2, 3 and 4-dihydroxy phenyl) propane or other bis [(poly) hydroxyphenyl] alkane (4-hydroxyphenyl) - 1-phenylethane, 1, 1-bis (4-hydroxyphenyl) - 1-1 and 2-quinonediazidosulfonic acid esters;2,4, 4-trimethyl-2',4',7-trihydroxy-2-phenyl flavin, 2,4, 4-trimethyl-2',4',5',6',7-pentahydroxy-2-phenyl flavin or other (poly) hydroxyphenyl flavin of [4-{1-(4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl} phenyl] ethane, 1,1, 3-tris (2 and 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) propane, 1,1, 3-tris (2 and 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) butane, 1,3, 3-tris (4-hydroxyphenyl) butane or other (poly) hydroxy triphenyl alkane 1 and 2-quinonediazidosulfonic acid esters etc can be listed.

【0038】

As 6 sulfonimide chemical compound:sulfonimide chemical compounds, for example below-mentioned Formula (9)

【0039】

[Chemical Formula 15]



【0040】

ここで、X はアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の 2 価の基を示し、R<sub>25</sub> はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の 1 価の基を示す、で表される化合物を挙げることができる。

【0041】

スルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、

【0042】

N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチル

【0040】

Here, X shows alkylene group, arylene group, alkoxylyene group or other bivalent group, R<sub>25</sub> alkyl group, aryl group, halogen substituted alkyl group, shows halogen substituted aryl basic or other monovalent group, with compound which is displayed can be listed.

【0041】

As embodiment of sulfonimide chemical compound, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) phthalimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) biphenyl maleimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2 . 1] hepto-5-en-2, 3- dicarboxyimide, N- (trifluoromethyl sulfonyloxy) - 7 -oxa bicyclo [2.2 . 1] hepto-5-en-2, 3- dicarboxyimide, N- (trifluoromethyl sulfonyloxy) naphthyl imide, N- (trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2 . 1] heptane-5,6-oxy-2, 3- dicarboxyimide, N- (camphor sulfonyloxy) succinimide, N- (camphor sulfonyloxy) phthalimide, N- (camphor sulfonyloxy) biphenyl maleimide, N- (camphor sulfonyloxy) bicyclo [2.2 . 1] hepto-5-en-2, 3- dicarboxyimide, N- (camphor sulfonyloxy) - 7 -oxa bicyclo [2.2 . 1] hepto-5-en-2, 3- dicarboxyimide, N- (camphor sulfonyloxy) naphthyl imide, N- (camphor sulfonyloxy) bicyclo [2.2 . 1] heptane-5,6-oxy-2, 3- dicarboxyimide,

【0042】

N- (4 -methylphenyl sulfonyloxy) succinimide, N- (camphor sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyimide, N- (4 -methylphenyl sulfonyloxy) phthalimide, N- (4 -methylphenyl sulfonyloxy) biphenyl maleimide, N- (4 -methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2 . 1] hepto-5-en-2, 3- dicarboxyimide, N- (4 -methylphenyl sulfonyloxy) - 7 -oxa bicyclo [2.2 . 1] hepto-5-en-2, 3- dicarboxyimide, N- (4 -methylphenyl sulfonyloxy) naphthyl imide, N- (4 -methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2 . 1] heptane-5,6-oxy-2, 3- dicarboxyimide, N- (2

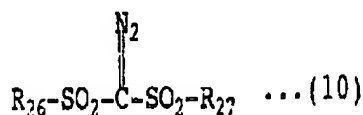
イミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-フルオロフェニル)フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.1.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.1.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.1.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシイミド等を挙げることができる。

【0043】

7 ジアゾメタン化合物:ジアゾメタン化合物としては、例えば下記式(10)

【0044】

【化 16】



【0045】

ここで、 $\text{R}_{26}$  および  $\text{R}_{27}$  は、互いに同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の 1 価の基を示す、で表される化合物を挙げることができる。

ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-

-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) succinimide、N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) phthalimide、N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) biphenyl マレ imido、N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2 . 1] hepto-5-en-2, 3- dicarboxyimide、N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) - 7 -oxa bicyclo [2.2 . 1] hepto-5-en-2, 3- dicarboxyimide、N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) naphthyl imide、N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2 . 1] heptane-5,6-oxy-2, 3- dicarboxyimide、N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) naphthyl imide、N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) succinimide、N-(2-fluorophenyl) phthalimide、N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) biphenyl マレ imido、N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) bicyclo [2.1 . 1] hepto-5-en-2, 3- dicarboxyimide、N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) - 7 -oxa bicyclo [2.1 . 1] hepto-5-en-2, 3- dicarboxyimide、N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) bicyclo [2.1 . 1] heptane-5,6-oxy-2, 3- dicarboxyimide、N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyimide etc can be listed.

【0043】

As 7 diazomethane compound: diazomethane compound, for example below-mentioned Formula (10)

【0044】

【Chemical Formula 16】

【0045】

Here,  $\text{R}_{26}$  and  $\text{R}_{27}$ , identical or different, alkyl group, aryl group, halogen substituted alkyl group, show halogen substituted aryl basic or other monovalent group mutually, with compound which is displayed can belisted.

As embodiment of diazomethane compound, bis (trifluoromethyl sulfonyl) diazomethane, bis (cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, bis (phenyl sulfonyl) diazomethane, bis (p- toluene sulfonyl) diazomethane, methyl sulfonyl-p- toluene sulfonyl diazomethane, 1-

ルエンシルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0046】

前記酸発生剤のうち、1 オニウム塩、4 スルホン酸エステル化合物、6 スルホンイミド化合物および 7 ジアゾメタン化合物が好ましく、特にトリフェニルスルホニウムトリフレート、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシイミド、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントリレート、 $\alpha$ -メチロールベンゾインオクタンスルホン酸エステル、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホン酸エステル、 $\alpha$ -メチロールベンゾインドデシルスルホン酸エステル等が好ましい。

本発明において、上記の酸発生剤は、通常、共重合体(A)100重量部当たり、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の割合で使用される。

これらの酸発生剤は、単独もしくは2種類以上を混合して使用される。

【0047】

#### 酸拡散制御剤

本発明の組成物においては、さらに露光により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用等を有する酸拡散制御剤を使用する方がより好ましい。

このような酸拡散制御剤を使用することにより、本発明の組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして、解像度が向上するとともに PED の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

このような酸拡散制御剤としては、露光や加熱により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましく、かかる含窒素有機化合物としては、例えば下記式(11)で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という)。

【0048】

cyclohexyl sulfonyl -1- (1 and 1 -dimethyl ethyl sulfonyl ) diazomethane、bis (1 and 1 -dimethyl ethyl sulfonyl ) diazomethane etc can be listed.

【0046】

Among aforementioned acid generator, 1 onium salt, 4 sulfonic acid ester compound, 6 sulfonimide chemical compound and 7 diazomethane compound are desirable, especially triphenyl sulfonium triflate, N- (trifluoromethyl sulfonyloxy ) bicyclo [2.2 . 1] hepto-5-en-2, 3- dicarboxyimide、N- (camphor sulfonyloxy ) bicyclo [2.2 . 1] hepto-5-en-2, 3- dicarboxyimide、N- (camphor sulfonyloxy ) naphthyl dicarboxyimide、bis (cyclohexyl sulfonyl ) diazomethane、;al -methylol benzoin tosylate、the;al -methylol benzoin octane sulfonic acid ester、the;al -methylol benzoin trifluoromethanesulfonic acid ester、the;al-methylol benzoin dodecyl sulfonic acid ester etc is desirable.

Regarding to this invention, above-mentioned acid generator, usually, is used atratio of copolymer (A ) per 100 parts by weight、0.1~20 parts by weight、preferably 0.5~10 parts by weight.

These acid generator are used, mixing alone or 2 kinds or more.

【0047】

#### acid scattering regulator

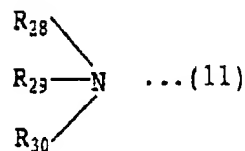
Regarding composition of this invention, scattering phenomena in in resist coating of the acid which it occurs from acid generator furthermore due to exposure iscontrolled, person who uses acid scattering regulator which possesses actionetc which controls chemical reaction where with unexposed region is not desirable ismore desirable.

shelflife of composition of this invention improves by using this kind of acid scattering regulator, resolution improves in addition as as resist, linewidth change of resist pattern is held down with fluctuation of PED, it is possibledensely, it becomes something which quite is superior in process stability.

As this kind of acid scattering regulator, compound where nitrogen-containing organic compound where basic doesnot change with exposing and heating is desirable, is displayed with for example below-mentioned Formula (11) as this nitrogen-containing organic compound, (Below, "nitrogen-containing compound (I )" with you say),

【0048】

【化 17】



【0049】

ここで、 $R_{28}$ 、 $R_{29}$  および  $R_{30}$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラールキル基を示す、同一分子内に窒素原子を2個以上有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(III)」という)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0050】

含窒素化合物(I)としては、例えば n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類、ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ナフチルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0051】

含窒素化合物(II)としては、例えばエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

[Chemical Formula 17]

【0049】

Here,  $R_{28}$ ,  $R_{29}$  and  $R_{30}$  show hydrogen atom, alkyl group, aryl group or aralkyl group in respective independence, diamino chemical compound which 2 or more it possesses nitrogen atom (Below, "nitrogen-containing compound (II)" with you say), poly amino polymer which 3 or more it possesses nitrogen atom (Below, "nitrogen-containing compound (III)" with you say), the amide group containing compound, urea compound, nitrogen-containing heterocyclic compound etc can be listed inside same molecule.

【0050】

nitrogen-containing compound (I) as, for example n- hexyl amine, n- heptyl amine, n- octylamine, n- nonyl amine, n- decyl amine or other monoalkyl amines, di-n- butylamine, di-n- pentyl amine, di-n- hexyl amine, di-n- heptyl amine, di-n- octylamine, di-n- nonyl amine, di-n- decyl amine or other dialkyl amines, triethylamine, tri- n- propyl amine, tri- n- butylamine, tri- n- pentyl amine, tri- n- hexyl amine, tri- n- heptyl amine, tri- n- octylamine, tri- n- nonyl amine, tri- n- decyl amine or other trialkyl amines, aniline, N- methylaniline, N, N- dimethyl aniline, 2- methylaniline, 3- methylaniline, 4- methylaniline, 4- nitroaniline, naphthyl amine, diphenylamine, triphenyl amine or other aromatic amines can be listed.

【0051】

nitrogen-containing compound (II) as, for example ethylenediamine, N,N, N', N'-tetramethyl ethylenediamine, tetramethylene diamine, hexamethylene diamine, 4,4'-diamino diphenylmethane, 4,4'-diamino diphenylether, 4,4'-diamino benzophenone, 4,4'-diamino diphenylamine, 2, 2- bis (4 -amino phenyl ) propane, 2- (3 -amino phenyl ) - 2 - (4 -amino phenyl ) propane, 2- (4 -amino phenyl ) - 2 - the(3 -hydroxyphenyl ) propane, 2- (4 -amino phenyl ) - 2 - (4 -hydroxyphenyl ) propane, 1, 4- bis [1 - (4 -amino phenyl ) - 1 -methylethyl ] benzene, 1, 3- bis [1 - (4 -amino phenyl ) - 1 -methylethyl ] benzene etc can be listed.

【0052】

含窒素化合物(III)としては、例えばポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体、ジメチルアミノエチルメタアクリレート等の重合体等を挙げることができる。

上記アミド基含有化合物としては、例えばホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等を挙げることができる。

上記ウレア化合物としては、例えば尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリブチルウレア等を挙げることができる。

【0053】

上記含窒素複素環化合物としてはイミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類の他、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環化合物等が好ましい。

これらの酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0054】

本発明における酸拡散抑制剤の配合割合は、共重合体(A)100重量部当り、通常0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部である。

この場合、酸拡散抑制剤の使用量が0.01重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがあり、また10重量部を越えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

【0055】

アルカリ可溶性樹脂

本発明においては、必要に応じて共重合体(A)

【0052】

nitrogen-containing compound (III) as, polymer etc of polymer, dimethylamino ethyl methacrylate of for example polyethylene imine, polyallylamine, dimethylamino ethyl acrylamide can be listed.

As above-mentioned amide group containing compound, for example formamide, N- methyl formamide, N, N- dimethylformamide, acetamide, N- methyl acetamide, N, N- dimethylacetamide, propionamide, benzamide etc can be listed.

As above-mentioned urea compound, for example urea, methyl urea, 1, 1- dimethyl urea, 1, 3- dimethyl urea, 1,1,3, 3- tetramethyl urea, 1, 3- biphenyl urea, tributyl urea etc can be listed.

【0053】

You can list other than and pyrazine, pyrazole, pyridazine, quino the phosphorus, purine, pyrrolidine, piperidine, morpholine, 4- methylmorpholine, piperazine, 1, 4- dimethyl piperazine, 1, 4- diazabicyclo [2.2 . 2] octane etc imidazole, benzimidazole, 4- methyl imidazole, 4- methyl -2- phenyl imidazole or other imidazoles, pyridine, 2- methylpyridine, 4- methylpyridine, 2- ethylpyridine, 4- ethylpyridine, 2- phenyl pyridine, 4- phenyl pyridine, N- methyl-4- phenyl pyridine, nicotine, nicotinic acid, nicotinic acid amide, quinoline, 8-oxy quinoline, acridine or other pyridine as theabove-mentioned nitrogen-containing heterocyclic compound.

Among these nitrogen-containing organic compound, nitrogen-containing compound (I ), nitrogen-containing heterocyclic compound etc is desirable.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these acid scattering regulator.

【0054】

proportion of acid scattering suppressant in this invention is copolymer (A ) per 100 parts by weight, usually 0.01- 10 parts by weight, preferably 0.05~5 parts by weight.

In this case, amount used of acid scattering regulator under 0.01 part by weight, with process condition ,is a possibility pattern and dimensional accuracy as resist decreasing, inaddition when it exceeds 10 parts by weight, is a tendency where developing behavior of the sensitivity and exposed part as resist decreases.

【0055】

alkali soluble resin

Regarding to this invention, it can add alkali soluble resin

以外のアルカリ可溶性樹脂を添加することができる。

このアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシ基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶な樹脂である。

このようなアルカリ可溶性樹脂を使用することにより、本発明の組成物によるレジスト被膜のアルカリ現像液への溶解速度の制御がより容易となる結果、現像性をさらに向上させることができる。

このようなアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液に可溶である限り特に限定されるものではないが、好ましいアルカリ可溶性樹脂としては、例えばヒドロキシスチレン、イソプロペニルフェノール、ビニル安息香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメトキシスチレン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸等の酸性官能基を有する少なくとも1種のモノマーの重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位を含有する付加重合系樹脂や、ノボラック樹脂に代表される酸性官能基を有する縮合系繰返し単位を含有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。

#### 【0056】

前記付加重合系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂は、前記酸性官能基を有するモノマーの重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、1種以上の他の繰返し単位をさらに含有することもできる。

このような他の繰返し単位としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、N-ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール等のモノマーの重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位を挙げることができる。

#### 【0057】

前記付加重合系樹脂のうち、レジスト被膜としたときの放射線の透過性が高く、またドライエッチ

other than according to need copolymer (A).

alkali development liquid and functional group、for example phenolic hydroxy group、carboxyl group or other acidic functional group which shows affinity one kind or more it possesses this alkali soluble resin, it is a soluble resin in alkali development liquid.

Result and developing behavior where control of dissolution rate to alkali development liquid of resist coating becomes easier with composition of this invention by using this kind of alkali soluble resin, furthermore it can improve.

If this kind of alkali soluble resin is soluble in alkali development liquid, it is not something which especially is limited. As desirable alkali soluble resin, for example hydroxystyrene、isopropenyl phenol、vinyl benzoic acid、carboxymethyl styrene、polymerizable double bond part of monomer of at least 1 kind which possesses carboxy methoxy styrene、(meth) acrylic acid、crotonic acid、maleic acid、fumaric acid、itaconic acid、citraconic acid mesaconic acid、cinnamic acid or other acidic functional group can list addition polymerization resin which contains repeat unit which cision is done and condensation resin etc which contains condensed repeat unit which possesses acidic functional group which is represented in novolak resin.

#### 【0056】

As for alkali soluble resin which consists of aforementioned addition polymerization resin, the polymerizable double bond part of monomer which possesses aforementioned acidic functional group maybe constituted from only repeat unit which cision is done, but if the resin which is formed is soluble in alkali development liquid, with, it is possible also furthermore to contain other repeat unit of one kind or more.

As this kind of other repeat unit, for example styrene、 $\alpha$ -methylstyrene、vinyl toluene、maleic anhydride、(meth) acrylonitrile、crotonitrile、maleonitrile、fumaronitrile、methacronitrile、citracon nitrile、itacon nitrile、(meth) acrylamide、crotonamide、maleic amide、formal amide、methacron amide、citracon amide、itaconamide、vinyl aniline、vinyl pyridine、N-vinyl- $\epsilon$ -caprolactam、N-vinyl pyrrolidone、N-vinyl imidazole or other monomer polymerizable double bond part can list repeat unit which cision is done.

#### 【0057】

When among aforementioned addition polymerization resin, making resist coating, permeability of radiation is high, from



ング耐性にも優れるという観点から、特にポリ(ヒドロキシステレン)およびイソプロペニルフェノール共重合体が好ましい。

また、前記重縮合系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂は、酸性官能基を有する重縮合系繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに含有することもできる。

このような重縮合系樹脂は、例えば 1 種以上のフェノール類と 1 種以上のアルデヒド類とを、場合により他の重縮合系繰返し単位を形成しうる重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。

【0058】

前記フェノール類としては、例えば o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。

前記アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の使用量は、前記共重合体(A)100 重量部当り、通常 200 重量部以下である。

【0059】

界面活性剤

本発明の組成物には、界面活性剤を添加することができる。

この界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等を挙げることができ、市販品としては、例えばエフトップ EF301、EF303、EF352(トーケムプロダクツ製)、メガファックス F171、F173(大日本インキ(株)製)、フロラード FC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガード AG710、サーフロン

viewpoint that, especially poly (hydroxystyrene ) and isopropenyl phenol copolymer is desirable in addition is superior even in dry etching resistance.

In addition, alkali soluble resin which consists of aforementioned condensation resin maybe constituted from only condensation polymerization repeat unit which possesses acidic functional group, but if resin which is formed is soluble in alkali development liquid, with, it is possible also furthermore to contain other repeat unit.

This kind of condensation resin, from when with condensation polymerization component which can form other condensation polymerization repeat unit, under existing of acid catalyst, (co ) condensation polymerization does phenols of for example one kind or more and aldehydes of one kind or more, in or water and hydrophilic solvent aqueous medium in mixed medium, it can produce with densely.

【0058】

As aforementioned phenols, for example o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2, 3- xyleneol, 2, 4- xyleneol, 2,5-xyleneol, 3, 4- xyleneol, 3,5-xyleneol, 2,3,5-trimethyl phenol, 3,4,5-trimethyl phenol etc is listed, it is possible densely, it can list for example formaldehyde, trioxane, paraformaldehyde, benzaldehyde, acetaldehyde, propyl aldehyde, phenyl acetaldehyde etc in addition as aforementioned aldehydes.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use aforementioned alkali soluble resin.

amount used of alkali soluble resin in this invention is aforementioned copolymer (A ) per 100 parts by weight, usually 200 parts by weight or less.

【0059】

detergent

detergent can be added in composition of this invention.

As this detergent, polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether, polyoxyethylene oleyl ether, polyoxyethylene octylphenol ether, polyoxyethylene nonylphenol ether, polyethylene glycol dilaurate, polyethylene glycol distearate is listed, it is possible densely, for example F Top EF301, EF303, EF352 (Tohkem Products Corporation (DB 69-104-6825 ) make), Megafax F171, F173 (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512 ) make), Fluorad FC430, FC431 (Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717 ) make), Asahi Guard AG710, Surfron S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888 ) make), the organosiloxane

S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体であるポリフロ- No.75、No.95(商品名、共栄社油脂化学工業(株)製)等が用いられる。

界面活性剤の配合量は、共重合体(A)100重量部当り、通常2重量部以下である。

#### 【0060】

##### 増感剤

本発明の組成物には、増感剤を添加することができる。

この増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示すもので、本発明の組成物によって形成されるレジストの見掛けの感度を向上させる効果を有する。

好ましい増感剤の例としては、アセトン、ベンゼン、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル類、エオキシシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、その配合量は、共重合体(A)100重量部当り、通常30重量部以下である。

#### 【0061】

##### その他の添加剤

本発明の組成物は、染料および/または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性をさらに改善することができる。

さらに、他の添加剤として、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定剤、消泡剤等を配合することもできる。

##### 溶剤

本発明の組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、例えば5~50重量%、好ましくは15~40重量%になるように、溶剤に均一に溶解した後、例えば孔径0.2 $\mu$ m程度のフィルターで濾過することにより、組成物溶液として調製される。

#### 【0062】

polymer KP341 (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make), it can use poly flow No.75, No.95 (tradename, Kyoeisha Chemical Co. Ltd. (DB 69-145-1389) make) etc which is a acrylic acid-based or methacrylate-based (co) polymer as commercial product.

blended amount of detergent is copolymer (A) per 100 parts by weight, usually 2 parts by weight or less.

#### 【0060】

##### sensitizer

sensitizer can be added in composition of this invention.

This sensitizer, absorbing energy of radiation, transmits energy to acid generator, acid production quantity being something which shows action which increases, apparent sensitivity of resist which is formed with composition of this invention possesses effect which improves with that.

As example of desirable sensitizer, acetone, benzene, acetophenone, benzophenone, naphthalene, biacetyl and oxine, Rose Bengal, pyrene, anthracene and phenothiazine etc can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more, uses these sensitizer, densely to be possible, blended amount is copolymer (A) per 100 parts by weight, usually 30 parts by weight or less.

#### 【0061】

##### Other additive

composition of this invention visualization doing latent image of exposed part by combining dye and/or pigment, be able to ease influence of halation when exposing, furthermore can improve adhesiveness of substrate by combining adhesion aid.

Furthermore, 4-hydroxy-4'-methyl chalcone or other antihalation it is possible also as other additive, to combine medicine and shape modifier, storage stabilizer, foam inhibitor etc.

##### solvent

composition of this invention in order concentration of total solid component, to become the for example 5~50 weight%, preferably 15~40 weight% at time of use, after melting in uniform in solvent, is manufactured by filtering with filter of for example hole diameter 0.2  $\mu$ m extent, as composition solution.

#### 【0062】

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、

例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、  
エチレングリコールモノエチルエーテル、  
エチレングリコールモノプロピルエーテル、  
エチレングリコールモノブチルエーテル、  
エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、  
エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、  
エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、  
エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、

ジエチレングリコールジメチルエーテル、

ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸 n-ブチル、乳酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸 n-プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸 n-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸 n-アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 n-アミル、酢酸イソアミル、酢酸 n-ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸 n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸 n-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸 n-ブチル、酪酸イソブチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メ

As solvent which is used for manufacturing aforementioned composition solution,

for example ethylene glycol monomethyl ether,  
ethyleneglycol monoethyl ether,  
ethyleneglycol mono propyl ether,  
ethyleneglycol mono butyl ether,  
ethylene glycol monomethyl ether acetate,  
ethyleneglycol monoethyl ether acetate,  
ethyleneglycol mono propyl ether acetate,  
ethyleneglycol mono butyl ether acetate,

diethylene glycol dimethyl ether,

diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol dipropyl ether, diethylene glycol dibutyl ether, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol mono propyl ether, propylene glycol mono butyl ether, propylene glycol dimethyl ether, propylene glycol diethyl ether, propylene glycol dipropyl ether, propylene glycol dibutyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol mono propyl ether acetate, propylene glycol mono butyl ether acetate, methyl lactate, ethyl lactate, lactic acid n- propyl, isopropyl lactate, lactic acid n- butyl, isobutyl lactate, methyl formate, ethyl formate, formic acid n- propyl, isopropyl formate, formic acid n- butyl, isobutyl formate, formic acid n- amyl, isoamyl formate, methyl acetate, ethylacetate, acetic acid n- propyl, isopropyl acetate, n-butyl acetate, isobutyl acetate, n-amyl acetate, isoamyl acetate, acetic acid n- hexyl, methyl propionate, ethyl propionate, propanoic acid n- propyl, isopropyl propionate, propanoic acid n- butyl, isobutyl propionate, methyl butyrate, ethyl butyrate, butanoic acid n- propyl, butanoic acid isopropyl, butanoic acid n- butyl, isopropyl butyrate, ethyl hydroxyacetate, ethyl 2-hydroxy-2-methylpropanoate, 2-hydroxy-3- methyl methyl butyrate, ethyl methoxyacetate, ethyl ethoxyacetate, methyl 3-methoxypropanoate, ethyl 3-methoxypropanoate, methyl 3-ethoxypropanoate, ethyl 3-ethoxypropanoate, 3- methoxybutyl acetate, 3-methyl-3- methoxybutyl propionate, 3- methyl-3- methoxybutyl butanoate, methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, toluene, xylene, methylethyl ketone, methylpropyl ketone, methyl butyl ketone, 2- heptanone, 3- heptanone, 4- heptanone, cyclohexanone, N- methyl

キシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトンを挙げることができる。

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、その配合量は、本発明の組成物中の全固形分 100 重量部当り、通常 20~3,000 重量部、好ましくは 50~3,000 重量部、さらに好ましくは 100~2,000 重量部である。

#### 【0063】

##### レジストパターンの形成

本発明の組成物からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えばシリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板の上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「プレベーク」という。)を行った後、所定のマスクパターンを介して露光する。

その際に使用される放射線としては、酸発生剤の種類に応じて、例えば i 線(波長 365nm)等の紫外線;ArF エキシマレーザ(波長 193nm)、KrF エキシマレーザ(波長 248nm)等の遠紫外線;シンクロトロン放射線等の X 線;電子線等の荷電粒子線を適宜選択して使用する。

また、露光量等の露光条件は、本発明の組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

#### 【0064】

本発明においては、レジスト被膜の見掛けの感を向上させるために、露光後に加熱処理(以下、「露光後ベーク」という。)を行なうのが好ましい。

その加熱条件は、本発明の組成物の配合組成、各添加剤の種類等により変わるが、通常 30~200 deg C、好ましくは 40~150 deg C である。

formamide, N, N- dimethylformamide, N- methyl acetamide, N, N- dimethylacetamide, N- methyl pyrrolidone,  $\gamma$ -butyrolactone can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more, uses these solvent, densely to be possible, blended amount total solid component per 100 parts by weight, in composition of this invention usually 20 - 3,000 parts by weight, preferably 50~3,000 parts by weight, furthermore is preferably 100~2,000 parts by weight.

#### 【0063】

##### Formation of resist pattern

When forming resist pattern from composition of this invention, as mentioned earlier, composition solution which is manufactured is exposed, with spin coating, cast coating, roll coating or other appropriate coating means, to form resist coating by coating fabric doing on the wafer or other group board which was covered with for example silicon wafer, aluminum, after doing preheating treatment (Below, "prebake" with you say. ), through predetermined mask pattern from when.

for example i-line, (wavelength 365 nm ) or other ultraviolet light; ArF excimer laser (wavelength 193 nm ), selecting KrF excimer laser (wavelength 248 nm ) or other deep ultraviolet light; synchrotron radiation or other X-ray; electron beam or other charged particle beam appropriately according to types of acid generator as radiation which is used for that occasion, you use.

In addition, exposure dose or other exposure condition is selected appropriately according to the types etc of blend composition, each additive of composition of this invention.

#### 【0064】

Regarding to this invention, apparent sensitivity of resist coating in order to improve, after exposing it is desirable to do heat treatment (Below, "postexposure bake" with you say. ).

heating condition changes depending upon types etc of blend composition, each additive of composition of this invention, but they are usually 30 - 200 deg C, preferably 40~150 deg C.

次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液でアルカリ現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

前記アルカリ現像液としては、例えばモノ、ジあるいはトリ-アルキルアミン、モノ、ジあるいはトリ-アルカノールアミン、複素環式アミン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常 1~10 重量%、好ましくは 1~5 重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

これらのアルカリ性化合物は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。

なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に現像後、水洗する。

なお、レジストパターンの形成に際しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。

[0065]

#### 【実施例】

以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

但し、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

ここで、Mw の測定並びに各レジストの評価は、下記の要領で行った。

Mw

東ソー(株)製 GPC カラム(G2000H<sub>XL</sub>2 本、G3000H<sub>XL</sub>1 本、G4000H<sub>XL</sub>1 本)を用い、流量 1.0ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度 40 deg C の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

感度

シリコンウェハー上に形成したレジスト被膜に露光した後、直ちに露光後バークを行い、次いでアルカリ現像した後、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅 0.3 μm のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を 1 対 1 の線幅

Next, predetermined resist pattern is formed resist coating which is exposed by alkali development doing in alkali development liquid.

As aforementioned alkali development liquid, in order for example mono, di- or tri- alkyl amine, mono, di- or tri- alkanolamine, heterocyclic amine, tetraalkyl ammonium hydroxide, choline, 1,8-diazabicyclo- [5.4 . 0] - 7 -undecene, 1,5-diazabicyclo- [4.3 . 0] - 5 -nonene or other alkaline compound, usually to become the concentration of 1 - 10 weight%, preferably 1~5 weight%, alkaline aqueous solution which is melted is used.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these alkaline compound.

In addition, is possible also fact that for example methanol, ethanol or other water soluble organic solvent and detergent are added appropriately to developer which consists of theaforementioned alkaline aqueous solution.

Furthermore, this way when developer which consists of alkaline aqueous solution is used, after developing, water wash it does generally.

Furthermore, in order to prevent basic impurity or other influence which is included in environment atmosphere at time of formation of resist pattern, it is possible also to provide protective film on resist coating.

[0065]

#### [Working Example(s)]

Below, listing Working Example and Comparative Example, furthermore you explain this invention concretely.

However, this invention what is not something which is restricted in these Working Example.

Here, it measured Mw and it appraised each resist, in below-mentioned manner.

Mw

Tosoh Corporation (DB 69-057-1724 ) make making use of GPC column (G2000H<sub>XL</sub>2, G3000H<sub>XL</sub>1, G4000H<sub>XL</sub>1 ), flow 1.0 ml/ amount, with the analysis condition of elution solvent tetrahydrofuran, column temperature 40 deg C, it measured due to gel permeation chromatography method which designates the monodisperse polystyrene as standard.

sensitivity

After exposing to resist coating which was formed on silicon wafer, it did the postexposure bake at once, after alkali development doing next, water wash it did, it dried, when forming resist pattern, it designated exposure dose which 1 -to-1 forms line-and-space pattern (1 L1S) of linewidth

に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。

【0066】

解像度

最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法( $\mu\text{m}$ )を、解像度とした。

パターン形状

0.3  $\mu\text{m}$  のライン・アンド・スペースパターンにおいて、断面が矩形に近く、かつ定在波の影響が小さいものを良好とした。

耐熱性

現像、乾燥後のウェハーを所定の温度に加熱し、0.5  $\mu\text{m}$  のラインパターンの形状が変化しない最高の温度で示した。

【0067】

共重合体(A)の合成

合成例 1

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw8,000)24g をジオキサン100mlに溶解した後、窒素で30分間バブリングを行った。

この溶液にエチルビニルエーテル 6g、エチレングリコールジビニルエーテル 0.3g および触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0.4g を添加し、12時間反応させた。

この反応溶液を1重量%アンモニア水溶液に滴下して、共重合体を沈澱させた。

この共重合体を50 deg Cの真空乾燥器内で一晩乾燥した。

得られた共重合体は、Mw が 22,000、 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定の結果、ヒドロキシスチレン/1-エトキシエチルスチレン/エチレングリコールジ(1-p-ビニルフェノキシエチル)エーテル=47/50/3(重量比)である共重合体であった。

この共重合体を共重合体 A-1 とする。

【0068】

合成例 2

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw5,000)24g をジオキサン100mlに溶解した後、窒素で30分間バブリングを行った。

この溶液にエチレングリコールブチルビニルエーテル 7.5g、ジエチレングリコールジビニルエーテル 0.5g および触媒として p-トルエンスルホン

0.3  $\mu\text{m}$  in linewidth as optimum exposure dose, itappraised sensitivity with this optimum exposure dose .

【0066】

resolution

When exposing with optimum exposure dose, minimum dimension ( $\mu\text{m}$ ) of resist pattern which isdissected, was designated as resolution.

pattern

0.3 In line-and-space pattern of the $\mu\text{m}$ , cross section is close to rectangular,those whose at same time influence of standing wave is small were madesatisfactory.

heat resistance

It heated wafer after developing and drying to predetermined temperature, itshowed with temperature of maximum where shape of line pattern of0.5 $\mu\text{m}$  does not change.

【0067】

Synthesis of copolymer (A )

synthesis example 1

poly (p- hydroxystyrene ) (Mw 8,000 ) after melting 24 g in dioxane 100 ml, 30 min bubbling weredone with nitrogen.

It added p-toluenesulfonic acid pyridinium salt 0.4g to this solution as ethyl vinyl ether 6g、 ethyleneglycol divinyl ether 0.3 g and the catalyst, 12 hours reacted.

Dripping this reaction solution to 1 weight% aqueous ammonia, it precipitated copolymer.

This copolymer overnight was dried inside vacuum dryer of 50 deg C.

As for copolymer which it acquires, Mw 22,000, was copolymer which is a result and a hydroxystyrene/1- ethoxy ethoxy styrene/ethyleneglycol di (1 -p- vinyl phenoxy ethyl ) ether=47/50/3 (weight ratio ) <sup>13C-nmr measurement.

This copolymer is designated as copolymer A-1.

【0068】

synthesis example 2

poly (p- hydroxystyrene ) (Mw 5,000 ) after melting 24 g in dioxane 100 ml, 30 min bubbling weredone with nitrogen.

It added p-toluenesulfonic acid pyridinium salt 0.4g to this solution as ethyleneglycol butyl vinyl ether 7.5g、 diethylene glycol divinyl ether 0.5 g and catalyst, 6 -hour reaction did.

酸ピリジニウム塩 0.4g を添加し、6 時間反応させた。

この反応溶液を 1%アンモニア水溶液に滴下して、共重合体を沈澱させた。

この共重合体を 50 deg C の真空乾燥器内で一晚乾燥した。

得られた共重合体は、Mw が 25,000、<sup>13</sup>C-NMR 測定の結果、ヒドロキシスチレン/1-(2-ブトキシエトキシ)エトキシスチレン/ジエチレンジ(1-p-ビニルフェノキシエチル)エーテル=53/43/4(重量比)で含む共重合体であった。

この共重合体を共重合体 A-2 とする。

【0069】

合成例 3

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw5,000)24g をジオキサン 100ml に溶解した後、窒素で 30 分間バブリングを行った。

この溶液にジ-tert-ブチル-ジカーボネート 4.4g を加え、かき混ぜて完全に溶解した後、かき混ぜながらトリエチルアミン 12g を約 15 分間かけて滴下した。

滴下終了後、そのまま約 3 時間攪拌した。

この反応溶液を 1 重量%アンモニア水溶液に滴下して、共重合体を沈澱させ、水洗を行った。

この共重合体を 50 deg C の真空乾燥器内で一晚乾燥した。

乾燥後の共重合体 20g をジオキサン 100ml に溶解した後、この溶液にジエチレングリコールジビニルエーテル 0.5g および触媒として p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0.4g を添加し、6 時間反応させた。

この反応溶液を 1%アンモニア水溶液に滴下して、共重合体を沈澱させた。

この共重合体を 50 deg C の真空乾燥器内で一晚乾燥した。

得られた共重合体は、Mw が 16,000、<sup>13</sup>C-NMR 測定の結果、ヒドロキシスチレン/t-ブトキシカルボニルオキシスチレン/ジエチレングリコールジ(1-p-ビニルフェノキシエチル)エーテル=64/32/4(重量比)であった。

この共重合体を共重合体 A-3 とする。

【0070】

glycol divinyl ether 0.5 g and catalyst, 6 -hour reaction did.

Dripping this reaction solution to 1% aqueous ammonia, it precipitated copolymer.

This copolymer overnight was dried inside vacuum dryer of 50 deg C.

As for copolymer which it acquires, Mw 25,000, was copolymer which <sup>13</sup>C-nmr measurement includes with result and hydroxystyrene/1- (2 -butoxy ethoxy ) ethoxy styrene/diethylene G (1 -p- vinyl phenoxy ethyl ) ether=53/43/4 (weight ratio ).

This copolymer is designated as copolymer A-2.

[0069]

synthesis example 3

poly (p- hydroxystyrene ) (Mw 5,000 ) after melting 24 g in dioxane 100 ml, 30 min bubbling were done with nitrogen.

Stirring including di-t-butyl-dicarbonate 4.4g, after completely melting, while stirring, approximately 15 min applying triethylamine 12g on this solution, it dripped.

After end of dropping addition, approximately 3 hours it agitated that way.

Dripping this reaction solution to 1 weight% aqueous ammonia, precipitating copolymer, it did the water wash .

This copolymer overnight was dried inside vacuum dryer of 50 deg C.

After melting copolymer 20g after drying in dioxane 100 ml, it added p-toluenesulfonic acid pyridinium salt 0.4g to this solution as diethylene glycol divinyl ether 0.5 g and catalyst, 6 -hour reaction did.

Dripping this reaction solution to 1% aqueous ammonia, it precipitated copolymer.

This copolymer overnight was dried inside vacuum dryer of 50 deg C.

As for copolymer which it acquires, Mw 16,000, <sup>13</sup>C-nmr measurement was result and hydroxystyrene/t-butoxycarbonyl oxy styrene/diethylene glycol di (1 -p- vinyl phenoxy ethyl ) ether=64/32/4 (weight ratio ).

This copolymer is designated as copolymer A-3.

[0070]

## 合成例 4

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw5,000)24g をジオキサン100mlに溶解した後、窒素で30分間バブリングを行った。

この溶液にエチルビニルエーテル 4g、エチレングリコールジビニルエーテル 0.3g および触媒として p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 1g を添加し、25 deg C で12時間反応させた。

続いて、トリエチルアミン 50g を添加し、攪拌下 5 deg C でジ-t-ブチルジカーボネート 6.5g を添加して6時間反応させた。

その後、この反応溶液を 1 重量%アンモニア水溶液に滴下して、共重合体を沈澱させた。

この共重合体を 50 deg C の真空乾燥器内で一晚乾燥した。

得られた共重合体は、Mw が 16,000、<sup>13</sup>C-NMR 測定の結果、ヒドロキシスチレン/1-エトキシエトキシスチレン/t-ブトキシカルボニルオキシスチレン/エチレングリコールジ(1-p-ビニルフェノキシエチル)エーテル=42.2/3.5/20.5/3.3(重量比)である共重合体であった。

この共重合体を共重合体 A-4 とする。

【0071】

## 合成例 5

ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン共重合体 スチレン含量 10 重量%、Mw3,000)24g をジオキサン 100ml に溶解した後、窒素で 30 分間バブリングを行った。

この溶液にエチルビニルエーテル 5g、エチレングリコールジビニルエーテル 1.2g および触媒として p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0.4g を添加し、12 時間反応させた。

この反応溶液を 1 重量%アンモニア水溶液に滴下して、共重合体を沈澱させた。

この共重合体を 50 deg C の真空乾燥器内で一晚乾燥した。

得られた共重合体は、Mw が 22,000、<sup>13</sup>C-NMR 測定の結果、ヒドロキシスチレン/スチレン/1-エトキシエトキシスチレン/エチレングリコールジ(1-p-ビニルフェノキシエチル)エーテル=36/8/44/12(重量比)の共重合体であった。

この共重合体を共重合体 A-5 とする。

【0072】

## 合成例 6

## synthesis example 4

poly (p- hydroxystyrene ) (Mw 5,000 ) after melting 24 g in dioxane 100 ml, 30 min bubbling were done with nitrogen.

It added p-toluenesulfonic acid pyridinium salt 1g to this solution as ethyl vinyl ether 4g, ethyleneglycol divinyl ether 0.3 g and the catalyst, 12 hours reacted with 25 deg C.

Consequently, it added triethylamine 50g, under agitating added di-t-butyl dicarbonate 6.5g with 5 deg C and 6 -hour reaction did.

After that, dripping this reaction solution to 1 weight% aqueous ammonia, it precipitated copolymer.

This copolymer overnight was dried inside vacuum dryer of 50 deg C.

As for copolymer which it acquires, Mw 16,000, was copolymer which is a result and a hydroxystyrene/1-ethoxy ethoxy styrene/t-butoxycarbonyl oxy styrene/ethyleneglycol di (1 -p- vinyl phenoxy ethyl ) ether=42.2/3.5/20.5/3.3 (weight ratio ) <sup>13C-nmr measurement.

This copolymer is designated as copolymer A-4.

【0071】

## synthesis example 5

poly (p- hydroxystyrene-styrene copolymer styrene content 10 weight%、 Mw 3,000 ) after melting 24 g in dioxane 100 ml, 30 min bubbling were done with nitrogen.

It added p-toluenesulfonic acid pyridinium salt 0.4g to this solution as ethyl vinyl ether 5g, ethyleneglycol divinyl ether 1.2 g and the catalyst, 12 hours reacted.

Dripping this reaction solution to 1 weight% aqueous ammonia, it precipitated copolymer.

This copolymer overnight was dried inside vacuum dryer of 50 deg C.

As for copolymer which it acquires, Mw 22,000, <sup>13C-nmr measurement was the copolymer of result and hydroxystyrene/styrene/1-ethoxy ethoxy styrene/ethyleneglycol di (1 -p- vinyl phenoxy ethyl ) ether=36/8/44/12 (weight ratio ).

This copolymer is designated as copolymer A-5.

【0072】

## synthesis example 6



ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン共重合体 スチレン含量 25 重量%、Mw3,000)24g をジオキサン 100ml に溶解した後、窒素で 30 分間バブリングを行った。

この溶液にトリエチレングリコールジビニルエーテル 1.7g および触媒として p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0.4g を添加し、12 時間反応させた。

この反応溶液を 1 重量%アンモニア水溶液に滴下して、共重合体を沈澱させた。

この共重合体を 50 deg C の真空乾燥器内で一晚乾燥した。

得られた共重合体は、Mw が 27,000、<sup>13</sup>C-NMR 測定の結果、ヒドロキシスチレン/スチレン/トリエチレングリコールジ(1-p-ビニルフェノキシエチル)エーテル=63/23/14(重量比)の共重合体であった。

この共重合体を共重合体 A-6 とする。

[0073]

#### 合成例 7

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw8,000)24g をジオキサン 100ml に溶解した後、窒素で 30 分間バブリングを行った。

この溶液にエチルビニルエーテル 6g および触媒として p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 1g を添加し、25 deg C で 12 時間反応させた。

その後、この反応溶液を 1 重量%アンモニア水溶液に滴下して、共重合体を沈澱させた。

この共重合体を 50 deg C の真空乾燥器内で一晚乾燥した。

得られた共重合体は、Mw が 8,500、<sup>13</sup>C-NMR 測定の結果、ヒドロキシスチレン:1-エトキシエトキシスチレン=47:53 であった。

この共重合体を共重合体 A-7 とする。

[0074]

#### 実施例 1~6、比較例 1

表 1(但し、部は重量に基づく)に示す各成分を混合して均一溶液とした後、孔径 0.2 μm のメンブランフィルターで濾過して、組成物溶液を調製した。

その後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピンコートした後、90 deg C で 120 秒間プレベークを行って、膜厚 1.0 μm のレジスト被膜を形成した。

poly (p- hydroxystyrene-styrene copolymer styrene content 25 weight%、 Mw 3,000 ) after melting 24 g in dioxane 100 ml, 30 min bubbling were done with nitrogen.

It added p-toluenesulfonic acid pyridinium salt 0.4g to this solution as triethylene glycol divinyl ether 1.7 g and catalyst, 12 hours reacted.

Dripping this reaction solution to 1 weight% aqueous ammonia, it precipitated copolymer.

This copolymer overnight was dried inside vacuum dryer of 50 deg C.

As for copolymer which it acquires, Mw 27,000, <sup>13</sup>C-nmr measurement was the copolymer of result and hydroxystyrene/styrene/triethylene glycol di (1 -p- vinyl phenoxy ethyl ) ether=63/23/14 (weight ratio ).

This copolymer is designated as copolymer A-6.

[0073]

#### synthesis example 7

poly (p- hydroxystyrene ) (Mw 8,000 ) after melting 24 g in dioxane 100 ml, 30 min bubbling were done with nitrogen.

It added p-toluenesulfonic acid pyridinium salt 1g to this solution as ethyl vinyl ether 6g and catalyst, 12 hours reacted with 25 deg C.

After that, dripping this reaction solution to 1 weight% aqueous ammonia, it precipitated copolymer.

This copolymer overnight was dried inside vacuum dryer of 50 deg C.

As for copolymer which it acquires, Mw 8,500, <sup>13</sup>C-nmr measurement was result and hydroxystyrene: 1- ethoxy ethoxy styrene=47:53.

This copolymer is designated as copolymer A-7.

[0074]

#### Working Example 1~6、Comparative Example 1

Mixing each component which is shown in Table 1 (However, section is based on weight ), after making the homogeneous solution , filtering with membrane filter of hole diameter 0.2 ;μm, it manufactured composition solution.

After that, each composition solution on silicon wafer spin coating after doing, doing 120 second prebake with 90 deg C, it formed resist coating of film thickness 1.0 ;μm.

次いで KrF エキシマレーザー((株)ニコン製ステッパーNSR-2005EX8A を使用)にて露光を行い、次いで 120 deg C で 60 秒間露光後ベークを行った後、2.38 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23 deg C で 1 分間、パドル法によりアルカリ現像し、純水で水洗後、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。

各レジストの評価結果を表 2 に示す。

【0075】

【表 1】

	重合体 (部)	酸発生剤 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶剤 (部)
実施例 1	A-1 : 100	B-1 : 3	C-1 : 0.2	PGMEA : 400
実施例 2	A-2 : 100	B-2 : 6	C-1 : 0.2	PGMEA : 400
実施例 3	A-3 : 100	B-2 : 6	C-1 : 0.1	PGMEA : 400
実施例 4	A-4 : 100	B-1 : 3	C-2 : 0.2	PGMEA : 400
実施例 5	A-5 : 100	B-2 : 6	C-2 : 0.1	MMP : 400
実施例 6	A-6 : 100	B-1 : 3	C-1 : 0.2	MMP : 400
比較例 1	A-7 : 100	B-2 : 6	C-1 : 0.2	PGMEA : 400

alkali development it did with 23 deg C with 1 minute, puddle method, next it exposed with the KrF excimer laser (Nikon Corporation (DN 69-055-0868) make you use stepper NSR-2005EX8A), after next doing 60 second postexposure bake with 120 deg C, making use of 2.38 weight% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, after water wash, dried with pure water, formed resist pattern of the positive type.

evaluation result of each resist is shown in Table 2.

【0075】

[Table 1]

【0076】

【表 2】

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	パターン形状	耐熱性 (°C)
実施例 1	22	0.22	良好	130
実施例 2	31	0.23	良好	130
実施例 3	30	0.22	良好	125
実施例 4	21	0.23	良好	130
実施例 5	29	0.24	良好	125
実施例 6	23	0.22	良好	120
比較例 1	38	0.30	定在波の影響が大	110

【0076】

[Table 2]

【0077】

ここで、各実施例および比較例における酸発生剤、酸拡散制御剤および溶剤は、下記のとおりである。

酸発生剤

B-1:トリフェニルスルホニウムトリフレート

【0077】

Here, acid generator, acid scattering regulator and solvent in each Working Example and Comparative Example are below-mentioned sort.

acid generator

B-1: triphenyl sulfonium triflate

B-2:ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン

B-2: bis (cyclohexyl sulfonyl ) diazomethane

酸拡散制御剤

acid scattering regulator

C-1:ニコチン酸アミド

C-1: nicotinic acid amide

C-2:トリブチルアミン

C-2: tributyl amine

溶剤

solvent

MMP:3-メキシプロピオン酸メチル

MMPa: methyl 3-methoxypropanoate

PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

PGMEA: propylene glycol monomethyl ether acetate

【0078】

[0078]

【発明の効果】

[Effects of the Invention]

本発明の感放射線性樹脂組成物は、感度、解像度、パターン形状等が良好で、さらに耐熱性に優れ、PED の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、ベーク温度依存性が小さく、プロセス安定性にも優れており、高精度の微細パターンを安定して形成することができる。

radiation-sensitive resin composition of this invention, sensitivity, resolution, pattern etc being satisfactory, furthermore is superior in heat resistance, holds down linewidth change of resist pattern with fluctuation of PED it is possible densely, bake temperature dependence is small, we are superior even in process stability, can stabilize fine pattern of high precision and can form.

しかも、本発明の感放射線性樹脂組成物は、紫外線、遠紫外線、X 線あるいは荷電子線の如き各種放射線に有効に感応するものであり、化学増幅型ポジ型レジストとして極めて有用である。

Furthermore, as for radiation-sensitive resin composition of this invention, being something which responds effectively to various radiation like ultraviolet light, deep ultraviolet light, X-ray or charged electron beam, quite it is useful as chemically amplifying type positive resist.

従って、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用として好適に使用することができる。

Therefore, radiation-sensitive resin composition of this invention, you can use for ideal as one for semiconductor device production which is expected that in future furthermore narrowing advances.